

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

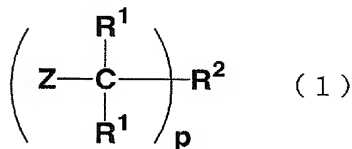
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073258 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/06, 212/36 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001000
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024154 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川辺 正直 (KAWABE, Masanao) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLUBLE POLYFUNCTIONAL VINYLAROMATIC POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 可溶性多官能ビニル芳香族重合体及びその製造方法



hydrocarbon group; R² represents an aromatic or aliphatic hydrocarbon group having a valence of p; Z represents halogeno or C₁₋₆ alkoxy or acyloxy; and p is an integer of 1 to 6; provided that when two or more R¹'s and Z's are present per molecule, they each may be the same or different.

(57) Abstract: A soluble polyfunctional vinylaromatic copolymer improved in heat resistance, resistance to thermal decomposition, solvent solubility, and processability. The soluble polyfunctional vinylaromatic polymer is obtained by cationically polymerizing, at a temperature of 20 to 120°C, one or more monomer ingredients comprising 20 to 100 mol% divinylaromatic compound (a) in the presence of a donor ingredient, e.g., a quaternary ammonium salt, with the aid of a Lewis acid catalyst and an initiator represented by the following general formula (1) wherein R¹ represents hydrogen or a monovalent C₁₋₆

(57) 要約: 耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性及び加工性が改善された可溶性多官能ビニル芳香族共重合体に関する。4 級アンモニウム塩等のドナー成分の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式 (1) 【化 1】(式中、R¹は水素原子又は炭素数 1～6 の 1 価の炭化水素基を示し、R²は p 価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Z はハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基又はアシルオキシ基をし、p は 1～6 の整数を示す。一分子中に、複数の R¹ 及び Z がある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい) で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物 (a) を 20～100 モル% 含有してなる単量体成分を 20～120°C の温度でカチオン重合させて可溶性多官能ビニル芳香族重合体を得る。

WO 2005/073258 A1

明 細 書

可溶性多官能ビニル芳香族重合体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性及び加工性が改善された可溶性多官能ビニル芳香族重合体及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 反応活性のある不飽和結合を有する単量体の多くは、不飽和結合が開裂して、連鎖反応を起こす触媒と適切な反応条件を選択することにより多量体を生成することができる。一般に不飽和結合を有する単量体の種類は極めて多岐にわたることから、得られる樹脂の種類豊富さも著しい。しかし、一般に高分子化合物と称する分子量10,000以上の高分子量体を得ることができる単量体の種類は比較的少ない。例えば、エチレン、置換エチレン、プロピレン、置換プロピレン、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ノルボルネン、各種アクリルエステル、ブタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、イソプレン、マレイン酸無水物、マレイミド、フマル酸エステル、アリル化合物等を代表的な単量体として挙げることができる。これらの単量体を単独で又はこれらを共重合させることにより多種多様な樹脂が合成されている。

- [0003] これらの樹脂の用途は主に、比較的安価な民生機器の分野に限られており、電子基板関連等のハイテク分野への適用は殆どない。その理由としては、耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性或いは加工性が同時に達成できていないことが挙げられる。

- [0004] 本発明に関連する先行文献を次に示す。

特許文献1:特開平2-170806号公報

特許文献2:特開2000-128908号公報

特許文献3:特表2001-512752号公報

特許文献4:米国特許第5767211号明細書

特許文献5:特開2002-194025号公報

非特許文献1:Makromol. Chem.,1978年, 179巻, 2069-2073頁

非特許文献2: Makromol.Chem., 1988年, 189巻, 723〜731頁

非特許文献3: Macromolecules, 1980年, 13巻, 1350〜1354頁

非特許文献4: Macromolecules, 1982年, 15巻, 1221〜1225頁

[0005] この様なビニル系ポリマーの欠点を解決する方法として、ジビニル芳香族化合物及びトリビニル芳香族化合物といった多官能ビニル芳香族化合物を極少量、上記のビニル系単量体に添加することにより強度等の樹脂特性の改良が行われている。例えば、特開平2-170806号公報には、多官能ビニル芳香族化合物とスチレン系単量体を熱や開始剤で共重合させ、広い分子量分布を有するスチレン系重合体を得ることと、この重合体が高い衝撃強度を示すことが開示されている。しかし、ここに開示されている技術に従って重合転化率を高めると、多官能ビニル芳香族化合物による架橋反応が急速に起こるので、芳香族多官能ビニル化合物の多い場合には、樹脂のゲル化が生じ、加工性と外観が著しく損なわれる。従って、従来行われてきた芳香族多官能ビニル化合物による樹脂の改質は多官能ビニル芳香族化合物の添加量が50〜250ppmと低く抑えられてしまうために、多官能ビニル芳香族化合物による改質効果がハイテク分野への応用には十分なものではないという欠点があった。

[0006] 更に、特開2000-128908号公報には多官能ビニル芳香族重合体に多官能連鎖移動剤を併用した分岐度が制御されたスチレン系重合体及びその製造方法が開示されているが、多官能ビニル芳香族重合体のスチレン系単量体に対する添加量は1〜700ppmでしかなかった。また、多官能ビニル芳香族化合物を多量に配合して重合させることによって得られる重合体は通常高度に架橋構造が発達し、加工性のない不溶・不融のゲル状重合体となることが多い。

[0007] 一方、高度に枝分かれ(分岐)した重合鎖からなる多分岐ポリマーは分子鎖の絡み合いが少なく、同程度の分子量の線状ポリマーと比較して粘度が低く、かつ、分岐へ反応性基を多数導入できるなど、高機能材料として注目をされてきている。特表2001-512752号公報には単官能ビニル単量体50〜99.9重量部と多官能ビニル芳香族化合物0.1〜50重量部をラジカル重合開始剤の存在下、250〜400℃で重合を行う多分岐重合体の製造方法が開示されている。しかしながら、この実施例に開示されている結果を見ると、重合時に架橋反応が起き易いために、多官能ビニル芳香族

化合物の添加量を6～25%使用した場合に得られた重合体の分子量分布は60以上と極めて大きな値を示している。従って、ここに開示されている技術では多官能ビニル化合物の添加量を大きくすることができないために、多官能ビニル芳香族化合物による改質効果がハイテク分野への応用には十分なものとはいえない。

[0008] 更に、米国特許第5767211号明細書には2～3官能ビニル化合物をアゾ系ラジカル重合開始剤及びコバルト系連鎖移動触媒の存在下に重合を行い架橋構造のない多分岐重合体を合成する製造方法が開示されている。しかしながら、この重合方法では分岐構造を生成させるのに、 β -水素脱離を促進させる連鎖移動触媒を使用しているために、生成した重合体中の分岐構造の近傍に2重結合を持つ構造を有することになる。このため、生成した重合体の耐熱性を高めるための熱硬化操作を行っても、重合体の反応性が低いために耐熱性の改善効果が小さく、先端技術分野での応用には向かないという欠点があった。更に、この製造方法では連鎖移動反応は専らコバルト系連鎖移動触媒の連鎖移動能に頼っているために、多量の連鎖移動触媒を重合系中に添加する必要があり、そのため重合速度が著しく遅くなる、更に、重合体を回収する際に触媒の除去が困難になるなどの実用化する上での問題点があった。

[0009] Makromol. Chem., 1978年, 179巻, 2069～2073頁にはジ-iso-プロピルアミンとブチルリチウムを触媒としてジビニルベンゼンをアニオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼン重合体を得られることが開示されている。また、Makromol. Chem., 1988年, 189巻, 723～731頁にはリチウムジ-iso-プロピルアミドを触媒としてジビニルベンゼンとスチレンをアニオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼン-スチレン共重合体を得られることが開示されている。しかしながら、これらの文献に開示されているアニオン重合法では、重合時のビニル基の選択性が十分でないためにゲル化が起こりやすく、モノマー濃度を高くすることができない、重合温度を0℃より高くすることができないといった問題点だけではなく、重合系の僅かな不純物も重合を進行させる上で問題となり、例えば水については、完全にゼロの状態でないとう重合が進行しないというように、製造時の溶媒及び単量体の精製が困難であるという欠点やモノマー濃度が上げられないことに起因した重合反応

の効率が低いという工業的実施の上での問題点があった。

- [0010] 上記アニオン重合法に対して、カチオン重合法では、重合に及ぼす不純物の影響が少なく、重合開始剤1モル当り、0.04〜0.06モル程度の水分が混入していても問題ないことが一般的に知られている。従って、カチオン重合法によって、芳香族ジビニル化合物を有するポリマーを製造することができれば、単量体及び溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、目的のポリマーを合成することが可能となることが期待される。従来、Macromolecules, 1980年, 13巻, 1350〜1354頁、Macromolecules, 1982年, 15巻, 1221〜1225頁には過塩素酸アセチルを触媒としてジビニルベンゼンをカチオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼン重合体が得られることが開示されている。しかしながら、これらの非特許文献に開示されている製造方法によって得られるジビニルベンゼン重合体は炭素-炭素2重結合が専ら内部オレフィンの形で含有しているため、炭素-炭素2重結合の反応性に乏しく、熱硬化の際、硬化反応が十分に進行しないために、耐熱性が低く、ハイテク分野に使用される材料としては特性が十分ではないという欠点があった。更に、これらの非特許文献に開示されている製造方法によって得られるジビニルベンゼン重合体は分子量分布が広いために、成形加工の際、樹脂の流動性が乏しく、成形加工が困難となるといった欠点も有していた。

従って、これらの上記の従来技術からは、上記の従来技術の種々の問題点を解決し、ジビニル芳香族化合物を用いて、ペンダント位にビニル基を持ち、分子量分布が制御された可溶性多官能ビニル芳香族重合体を単量体及び溶剤に関する高度な精製操作を要せず、高効率に製造することは想像し得なかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、分子量分布が制御された可溶性多官能ビニル芳香族重合体の高効率な製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、4級アンモニウム塩、炭素数3以上のエーテル系化合物、炭素数3以上のチオエーテル系化合物及び炭素数2以上のスルホキンド系化合物からなる群から

選ばれるドナー成分の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、 R^2 はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基又はアシルオキシ基を示し、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数の R^1 及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい)で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物(a)を20～100モル%含有してなる単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法である。また、本発明は、誘電率が2～15である1種以上の有機溶媒中、ルイス酸触媒及び上記一般式(1)で表される開始剤により、上記単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法である。ここで、ドナー成分としては、テトラアルキルアンモニウムハライド、炭素数3以上のジアルキルエーテル、ビスアルコキシアルキル、シクロアルキルエーテル、ビフェニルエーテル系化合物、炭素数3以上のジアルキルチオエーテル、ビスチオアルコキシアルキル、シクロアルキルチオエーテル、ビフェニルスルフィド系化合物、炭素数2以上のジアルキルスルホキシド、ビフェニルスルホキシド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の4級アンモニウム塩、エーテル系化合物、チオエーテル系化合物又はスルホキシド系化合物が好ましく用いられる。ルイス酸触媒としては、ルイス酸性を有するハロゲン化金属が好ましく例示される。また、単量体成分としては、ジビニル芳香族化合物(a)を30～99モル%及びモノビニル芳香族化合物(b)を1～70モル%含有してなるものが好ましい。

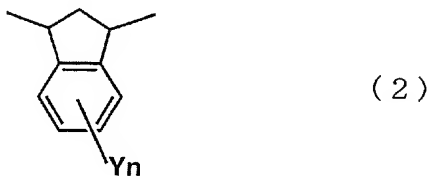
[0013] 本発明で製造される可溶性多官能ビニル芳香族重合体は、下記式(a1)及び(a2)

[化2]



(式中、 R^3 及び R^4 は、独立に炭素数6〜30の芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のもル分率が次式、 $(a1)/[(a1) + (a2)] \geq 0.5$ を満足し、かつ、その主鎖骨格中に下記一般式(2)

[化3]



(但し、Yは飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基又はベンゼン環に縮合した芳香族環若しくは置換芳香族環を示し、nは0〜4の整数である。)で表されるインダン構造単位を0〜20モル%有し、更に、可溶性多官能ビニル芳香族重合体の数平均分子量 M_n が300〜100000であり、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で表される分子量分布(M_w/M_n)が10.0以下であり、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶であることが好ましい。

また、本発明の製造方法で使用するドナー成分、ルイス酸触媒及び一般式(1)で表される開始剤の使用量を、開始剤1モルに対し、ルイス酸触媒を0.001〜100モ

ル、ドナー成分を0.001〜10モルの範囲とし、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で重合させることも有利である。

- [0014] 本発明の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体は、ジビニル芳香族化合物(a)及びモノビニル芳香族化合物(b)からなる単量体由来の構造単位を有する多官能ビニル芳香族共重合体中に、ジビニル芳香族化合物(a)に由来する繰り返し単位を20モル%以上含有し、かつ、上記式(a1)及び(a2)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のもル分率が次式、 $(a1)/[(a1) + (a2)] \geq 0.5$ を満足し、かつ、その主鎖骨格中に上記一般式(2)で表されるインダン構造を有することを特徴とする。
- [0015] 本発明の可溶性多官能芳香族ビニル重合体の製造方法では、有機溶媒中、ルイス酸触媒及び開始剤を存在させて、ジビニル芳香族化合物を20〜100モル%含む単量体成分を20〜120℃の温度で重合させる。この際、ドナー成分を存在させるか、有機溶媒として誘電率が2〜15である有機溶媒を使用する。
- [0016] 本発明で用いられるドナー成分は、ルイス酸触媒及び開始剤と共に重合系に添加され、その役割はカチオン重合における生長末端の安定化にある。ドナー成分が添加されないと、重合は速やかに進行するが、得られるポリマーの分子量分布は広く、分子量分布の制御を行うことができない。ドナー成分として使用される、4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウムハライドが好ましく用いられ、ここでハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが好ましく、アルキルとしては、炭素数1〜12のアルキルが好ましい。なお、テトラアルキルのアルキル基の全てが同じである必要はない。好ましいテトラアルキルアンモニウムハライドの具体例としては、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド及びテトラブチルアンモニウムアイオダイドが挙げられる。また、炭素数3以上のエーテル系化合物としては、ジアルキルエーテル、ビスアルコキシアルキル、シクロアルキルエーテル、ビフェニルエーテル系化合物などを挙げるができる。好ましいエーテル系化合物の具体例としては、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキサン、ビフェニルエーテルなどが挙げられる。一方、炭素数3以上のチオエーテル系化合物としては、炭素数3以上のジアルキルチオエーテル、ビスチオアルコキシアルキル、シクロ

アルキルチオエーテル、ビフェニルスルフィド系化合物などを挙げることができる。好ましいチオエーテル系化合物の具体例としてはジエチルスルフィド、ブチルメチルスルフィド、ベンジルメチルスルフィド、ベンジルフェニルスルフィド、ビフェニルスルフィドなどを挙げることができる。また、好ましい炭素数2以上のスルホキンド系化合物の具体例としては、ジメチルスルホキンド、ビフェニルスルホキンドなどを挙げることができる。

[0017] 本発明で用いられるルイス酸触媒としては、ルイス酸性を示すハロゲン化金属又はその錯体が好ましいものとして挙げられる。ハロゲン化金属としては、B、Al、Ga、In、Ta、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ti、W、Zn、Fe及びV等の2～6価の金属のハロゲン化物が挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Br及びIが挙げられる。具体例を示すと、臭化ホウ素(III)、塩化ホウ素(III)、臭化アルミニウム(III)、フッ化アルミニウム(III)、塩化アルミニウム(III)、ヨウ化アルミニウム(III)、臭化ガリウム(III)、塩化ガリウム(III)、臭化インジウム(III)、塩化インジウム(III)、フッ化インジウム(III)、ヨウ化インジウム(III)、臭化タリウム(III)、フッ化タリウム(III)、臭化ケイ素(IV)、塩化ケイ素(IV)、フッ化ケイ素(IV)、ヨウ化ケイ素(IV)、臭化ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)、ヨウ化ゲルマニウム(IV)、臭化スズ(IV)、塩化スズ(IV)、フッ化スズ(IV)、ヨウ化スズ(IV)、フッ化鉛(IV)、臭化アンチモン(III)、塩化アンチモン(III)、塩化アンチモン(V)、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、ヨウ化アンチモン(III)、臭化ビスマス(III)、塩化ビスマス(III)、フッ化ビスマス(III)、ヨウ化ビスマス(III)、塩化チタン(IV)、臭化チタン(IV)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、塩化タングステン(VI)、塩化バナジウム(V)、塩化鉄(III)、臭化亜鉛(II)等の金属ハロゲン化物; Et_2AlCl 、 EtAlCl_2 等の有機金属ハロゲン化物などを挙げることができる。上記の触媒は、特に制限されるものではなく、単独又は2種以上を組合せて用いることができる。上記の触媒の中で臭化ホウ素(III)、塩化ホウ素(III)、塩化スズ(IV)、臭化スズ(IV)、塩化スズ(IV)、フッ化スズ(IV)、ヨウ化スズ(IV)、塩化アンチモン(V)、が分岐構造の制御、及び重合活性の点で好ましい。より好ましくは塩化ホウ素(III)、塩化スズ(IV)であり、特に好ましくは塩化スズ(IV)である。

[0018] 本発明で使用される開始剤としては、上記一般式(1)で示される化合物が使用され

る。一般式(1)において、 R^1 は水素原子又は炭素数1〜6の1価の炭化水素基を示すが、1価の炭化水素基としては、アルキル基が好ましく例示される。 R^2 はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示すが、芳香族炭化水素基としては、1〜3価の単環の芳香族炭化水素基が好ましく例示される。Zはハロゲン原子、炭素数1〜6のアルコキシ基又はアシルオキシ基を示すが、塩素等のハロゲン原子が好ましく例示される。pは1〜6の整数を示すが、1〜3が好ましい。なお、一分子中に、複数の R^1 及びZがある場合、それぞれは同一であつて、異なつてもよい。

- [0019] 本発明で使用される開始剤の例としては、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1, 4- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1, 3- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1, 3, 5- $(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン[1, 3- $(C(CH_3)_3)_2CC_6H_3C(CH_3)_3$]、1-クロロエチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン、n-ブチルブロマイド、n-プロピルブロマイド、tert-ブチルブロマイド、sec-ブチルブロマイド、塩化ベンジル等の化合物が挙げられる。

これらの中では、反応性と入手性の点で、1-クロロエチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン及びビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン及び塩化ベンジルが好ましい。

- [0020] ルイス酸触媒の使用量は、通常一般式(1)で表される開始剤に対して0.001〜100倍モル、好ましくは0.003〜50倍モル、より好ましくは0.01〜10倍モルの範囲である。特に好ましくは0.3〜50倍モルである。ルイス酸触媒の使用量が一般式(1)で表される開始剤に対して0.001倍モル未満であると重合速度が大幅に低下するため好ましくなく、100倍モル以上であると重合速度が大きくなりすぎ、重合反応の制御が困難となるため好ましくない。

- [0021] また、ドナー成分を使用する場合の使用量は、通常一般式(1)で表される開始剤に対して0.001〜10倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は0.003〜5倍モルの範囲である。特に好ましくは0.01〜2倍モルである。ドナー成分の使用量が一般式(1)で表される開始剤に対して0.001倍モル未満であると、分子量分布の制御

が困難となるため好ましくない。100倍モル以上であると重合速度が大幅に低下するため好ましくない。

[0022] また、重合反応は、生成する可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で行うことが好ましい。中でも、誘電率が2〜15である1種以上の有機溶媒が用いられることがよい。有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しない化合物であれば、特に制約なく使用することができ、誘電率が2〜15の範囲内となるように単独又は2種以上を組み合わせる重合溶媒として使用されることがよい。有機溶媒として使用可能な化合物としては、塩化メチル、ジクロロメタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。この中で、ジクロロエタン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-メチルプロパン、2-メチルブタン、メチルシクロヘキサン及びエチルシクロヘキサンが好ましい。重合性、溶解性のバランスと入手の容易さの観点からジクロロエタン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン及びエチルシクロヘキサンが更に好ましい。

[0023] これらの化合物は、誘電率が2〜15となることを考慮して単独又は2種以上を組み合わせ使用される。溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、通常、重合体の濃度が1〜50wt%、好ましくは5〜35wt%となるように決定される。誘電率が2未満であると重合活性が低くなるので好ましくなく、誘電率が15を越えると重合時にゲル化が起こりやすくなるので好ましくない。誘電率が2〜15の有機溶媒を使用する場合は、ドナー成分の使用量は0であることができる。

[0024] この重合では、芳香族ジビニル化合物を含む単量体成分の容積Aと有機溶媒の容積Bが $0.1 \leq A / (A + B) \leq 0.95$ を満足することが望ましい。単量体成分の容積分率が0.1未満であると、共重合体の製造効率が低くなり、工業的实施の点でコストの上昇を招き、好ましくない。また、0.95を越えると、製造時にゲル化を起こし易くなるので好ましくない。

[0025] 本発明の製造方法では、重合は20〜120℃、好ましくは20〜100℃の温度範囲で行う。20℃未満で重合反応を行うと、生成した共重合体の耐熱性が低くなるので好ましくなく、また120℃を超えると、反応の選択性が低下するため、反応の制御が難しく、架橋による不溶性のゲルの生成がおこりやすくなるので好ましくない。

[0026] 重合反応停止後、共重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などの通常用いられる方法を用いればよい。

[0027] 本発明の製造方法で使用する原料の単量体成分は、20〜100モル%のジビニル芳香族化合物(a)と必要により加えられる他の単量体成分(b)からなる。

本発明の製造方法で得られる多官能ビニル芳香族重合体が熱硬化することによって耐熱性を発現する際に、架橋成分として主要な役割を果たす構造単位を与える成分のジビニル芳香族化合物(a)としては、たとえば、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、1,2-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ジビニルナフタレン、1,8-ジビニルナフタレン、1,4-ジビニルナフタレン、1,5-ジビニルナフタレン、2,3-ジビニルナフタレン、2,7-ジビニルナフタレン、2,6-ジビニルナフタレン、4, 4'-ジビニルビフェニル、4, 3'-ジビニルビフェニル、4, 2'-ジビニルビフェニル、3, 2'-ジビニルビフェニル、3, 3'-ジビニルビフェニル、2, 2'-ジビニルビフェニル、2,4-ジビニルビフェニル、1,2-ジビニル-3,4-ジメチルベンゼン、1,3-ジビニル-4,5,8-トリブチルナフタレン、2,2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルビフェニル等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0028] ここで、(a)成分の好適な具体例としては、コスト及び得られたポリマーの耐熱性の点でジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)、ジビニルビフェニル(各異性体

を含む)及びジビニルナフタレン(各異性体を含む)がある。より好ましくは、ジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)、ジビニルビフェニル(各異性体を含む)である。特に、ジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)が最も好ましく用いられる。特に高度の耐熱性が要求される分野ではジビニルビフェニル(各異性体を含む)及びジビニルナフタレン(各異性体を含む)が好適に使用される。

[0029] 本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体の溶剤可溶性及び加工性を改善する目的で(b)成分としてエチルビニル芳香族化合物を添加することが有利である。エチルビニル芳香族化合物としては、o-エチルビニルベンゼン、m-エチルビニルベンゼン、p-エチルビニルベンゼン、2-ビニル-2'-エチルビフェニル、2-ビニル-3'-エチルビフェニル、2-ビニル-4'-エチルビフェニル、3-ビニル-2'-エチルビフェニル、3-ビニル-3'-エチルビフェニル、3-ビニル-4'-エチルビフェニル、4-ビニル-2'-エチルビフェニル、4-ビニル-3'-エチルビフェニル、4-ビニル-4'-エチルビフェニル、1-ビニル-2-エチルナフタレン、1-ビニル-3-エチルナフタレン、1-ビニル-4-エチルナフタレン、1-ビニル-5-エチルナフタレン、1-ビニル-6-エチルナフタレン、1-ビニル-7-エチルナフタレン、1-ビニル-8-エチルナフタレン、2-ビニル-1-エチルナフタレン、2-ビニル-3-エチルナフタレン、2-ビニル-4-エチルナフタレン、2-ビニル-5-エチルナフタレン、2-ビニル-6-エチルナフタレン、2-ビニル-7-エチルナフタレン、2-ビニル-8-エチルナフタレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これら成分から誘導される構造単位が多官能ビニル芳香族重合体中に導入されることによって、重合体のゲル化を防ぎ、溶媒への溶解性を高めることができるばかりではなく、多官能ビニル芳香族重合体の塗工時の加工性を改善することができる。好適な具体例としては、コスト、ゲル化防止及び得られたポリマーの耐熱性の点でエチルビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)及びエチルビニルビフェニル(各異性体を含む)等を挙げることができる。

[0030] 本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体の分子量の調節あるいは他の樹脂との相溶性の改善といった目的のために(b)成分として添加される他の単量体はエチルビニル芳香族化合物に限らず、他のモノビニル芳香族化合物(

以下、エチルビニル芳香族化合物以外の他の単量体を(c)成分ともいう)であることができる。かかる、他のモノビニル芳香族化合物としては、スチレン、エチルビニル芳香族化合物以外の核アルキル置換スチレン、エチルビニル芳香族化合物以外の核アルキル置換芳香族ビニル化合物、 α -アルキル置換スチレン、 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物、 β -アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、インデン誘導体及びアセナフチレン誘導体等を挙げることができる。

[0031] 核アルキル置換スチレンとしては例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、o-n-ブチルスチレン、m-n-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、o-イソブチルスチレン、m-イソブチルスチレン、p-イソブチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-n-ペンチルスチレン、m-n-ペンチルスチレン、p-n-ペンチルスチレン、o-2-メチルブチルスチレン、m-2-メチルブチルスチレン、p-2-メチルブチルスチレン、o-3-メチルブチルスチレン、m-3-メチルブチルスチレン、p-3-メチルブチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-n-ペンチルスチレン、m-n-ペンチルスチレン、p-n-ペンチルスチレン、o-2-メチルペンチルスチレン、m-2-メチルペンチルスチレン、p-2-メチルペンチルスチレン、o-3-メチルペンチルスチレン、m-3-メチルペンチルスチレン、p-3-メチルペンチルスチレン、o-1-メチルペンチルスチレン、m-1-メチルペンチルスチレン、p-1-メチルペンチルスチレン、o-2,2-ジメチルブチルスチレン、m-2,2-ジメチルブチルスチレン、p-2,2-ジメチルブチルスチレン、o-2,3-ジメチルブチルスチレン、m-2,3-ジメチルブチルスチレン、p-2,3-ジメチルブチルスチレン、o-2,4-ジメチルブチルスチレン、m-2,4-ジメチルブチルスチレン、p-2,4-ジメチルブチルスチレン、o-3,3-ジメチルブチルスチレン、m-3,3-ジメチルブチルスチレン、p-3,3-ジメチルブチルスチレン、o-3,4-ジメチルブチルスチレン、

m-3,4-ジメチルブチルスチレン、p-3,4-ジメチルブチルスチレン、o-4,4-ジメチルブチルスチレン、m-4,4-ジメチルブチルスチレン、p-4,4-ジメチルブチルスチレン、o-2-エチルブチルスチレン、m-2-エチルブチルスチレン、p-2-エチルブチルスチレン、o-1-エチルブチルスチレン、m-1-エチルブチルスチレン、p-1-エチルブチルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-プロポキシスチレン、m-プロポキシスチレン、p-プロポキシスチレン、o-n-ブトキシスチレン、m-n-ブトキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、o-イソブトキシスチレン、m-イソブトキシスチレン、p-イソブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、p-n-ペントキシスチレン、 α -メチル-o-ブトキシスチレン、 α -メチル-m-ブトキシスチレン、 α -メチル-p-ブトキシスチレン、o-t-ペントキシスチレン、m-t-ペントキシスチレン、p-t-ペントキシスチレン、o-n-ヘキソキシスチレン、m-n-ヘキソキシスチレン、p-n-ヘキソキシスチレン、 α -メチル-o-ペントキシスチレン、 α -メチル-m-ペントキシスチレン、 α -メチル-p-ペントキシスチレン、o-シクロヘキソキシスチレン、m-シクロヘキソキシスチレン、p-シクロヘキソキシスチレン、o-フェノキシスチレン、m-フェノキシスチレン、p-フェノキシスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0032] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、4-ビニルビフェニル、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等を用いることができる。

[0033] 核アルキル置換芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-ビニル-2'-プロピルビフェニル、2-ビニル-3'-プロピルビフェニル、2-ビニル-4'-プロピルビフェニル、3-ビニル-2'-プロピルビフェニル、3-ビニル-3'-プロピルビフェニル、3-ビニル-4'-プロピルビフェニル、4-ビニル-2'-プロピルビフェニル、4-ビニル-3'-プロピルビフェニル、4-ビニル-4'-プロピルビフェニル、1-ビニル-2-プロピルナフタレン、1-ビニル-3-プロピルナフタレン、1-ビニル-4-プロピルナフタレン、1-ビニル-5-プロ

ロピルナフタレン、1-ビニル-6-プロピルナフタレン、1-ビニル-7-プロピルナフタレン、1-ビニル-8-プロピルナフタレン、2-ビニル-1-プロピルナフタレン、2-ビニル-3-プロピルナフタレン、2-ビニル-4-プロピルナフタレン、2-ビニル-5-プロピルナフタレン、2-ビニル-6-プロピルナフタレン、2-ビニル-7-プロピルナフタレン、2-ビニル-8-プロピルナフタレン、等を用いることができる。

[0034] また、 α -アルキル置換スチレンとしては、例えば、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -n-ブチルスチレン、 α -イソブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α -t-ペンチルスチレン、 α -n-ヘキシルスチレン、 α -2-メチルペンチルスチレン、 α -3-メチルペンチルスチレン、 α -1-メチルペンチルスチレン、 α -2,2-ジメチルブチルスチレン、 α -2,3-ジメチルブチルスチレン、 α -2,4-ジメチルブチルスチレン、 α -3,3-ジメチルブチルスチレン、 α -3,4-ジメチルブチルスチレン、 α -4,4-ジメチルブチルスチレン、 α -2-エチルブチルスチレン、 α -1-エチルブチルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン等を用いることができる。 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-イソプロペニルビフェニル、3-イソプロペニルビフェニル、4-イソプロペニルビフェニル、2-イソプロペニル-2'-エチルビフェニル、2-イソプロペニル-3'-エチルビフェニル、2-イソプロペニル-4'-エチルビフェニル、3-イソプロペニル-2'-イソプロペニルビフェニル、3-イソプロペニル-3'-エチルビフェニル、3-イソプロペニル-4'-エチルビフェニル、4-イソプロペニル-2'-エチルビフェニル、4-ビニル-3'-エチルビフェニル、4-イソプロペニル-4'-エチルビフェニル、1-イソプロペニルナフタレン、2-イソプロペニルナフタレン、1-イソプロペニル-2-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-3-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-4-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-5-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-6-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-7-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-8-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-1-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-3-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-4-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-5-

エチルナフタレン、2-イソプロペニル-6-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-7-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-8-エチルナフタレン等を用いることができる。

[0035] インデン誘導体としては、インデン、メチルインデン、エチルインデン、プロピルインデン、ブチルインデン、*t*-ブチルインデン、*sec*-ブチルインデン、*n*-ペンチルインデン、2-メチルーブチルインデン、3-メチルーブチルインデン、*n*-ヘキシルインデン、2-メチルーペンチルインデン、3-メチルーペンチルインデン、4-メチルーペンチルインデン等のアルキル置換インデン等を用いることができる。又、メトキシインデン、エトキシインデン、プトキシインデン、ブトキシインデン、*t*-ブトキシインデン、*sec*-ブトキシインデン、*n*-ペントキシインデン、2-メチルーブトキシインデン、3-メチルーブトキシインデン、*n*-ヘキトキシインデン、2-メチルーペントキシインデン、3-メチルーペントキシインデン、4-メチルーペントキシインデン等のアルキコキシインデン等を用いることができる。

[0036] アセナフチレン誘導体としてはアセナフチレン類としては、例えば、アセナフチレン；1-メチルアセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、1-エチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン類；1-クロロアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、1-ブロモアセナフチレン、3-ブロモアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、5-ブロモアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン類；1-フェニルアセナフチレン、3-フェニルアセナフチレン、4-フェニルアセナフチレン、5-フェニルアセナフチレン等のフェニルアセナフチレン類等が挙げられる。

[0037] これらの他の単量体成分のモノビニル芳香族化合物はこれらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これらのモノビニル芳香族化合物の中で、共重合反応性が良好で、かつ、分子量分布の制御能が大きいという点で、スチレン、 α -アルキル置換スチレン、 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物が好ましい。最も好適な具体例としては、コスト及び得られた重合体の耐熱性の点でスチレン、 α -メチルスチレン及び4-イソプロペニルビフェニルを挙げることができる。

- [0038] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体では、(a)成分としてのジビニル芳香族化合物は、他の単量体を含む合計に対して20〜100モル%使用される。好ましくは30〜99モル%以上である。更に好ましくは40〜95モル%以上である。特に好ましくは50〜85モル%以上である。ジビニル芳香族化合物(a)の含有量が20モル%未満であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。
- [0039] また、他の単量体(b)成分としてエチルビニル芳香族化合物は単量体の合計に対して0〜80モル%使用される。好ましくは1〜70モル%である。更に好ましくは5〜60モル%である。特に好ましくは15〜50モル%である。エチルビニル芳香族化合物(b)の含有量が80モル%以上であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に、耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。
- [0040] また、他の単量体(b)としてのエチルビニル芳香族化合物以外の(c)成分は、単量体の合計に対して40モル%未満使用される。好ましくは30モル%未満である。更に好ましくは25モル%未満である。特に、好ましくは20モル%未満である。この含有量が40モル%以上であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に、耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。
- [0041] また、本発明の製造方法では本発明の効果を損なわない範囲で、上記単量体成分の他に、(a)〜(c)成分以外のトリビニル芳香族化合物やその他のジビニル化合物及びモノビニル化合物を使用することができる。トリビニル芳香族化合物の具体例としてはたとえば、1,2,4-トリビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼン、1,2,4-トリイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリビニルナフタレン、3,5,4'-トリビニルビフェニル等を挙げることができる。また、その他のジビニル化合物としては、ブタジエン、イソプレンなどのジエン化合物を挙げることができる。その他のモノビニル化合物としてはアルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これらの単量体は単量体の総量に対して30モル%未満の範囲内で使用される。
- [0042] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体又は本発明の製造方法で合成される多官

能ビニル芳香族重合体中では上記式(a1)及び(a2)で表されるジビニル芳香族化合物由来のビニル基を含有する構造単位のア1)／[(a1)＋(a2)]が≥0.5を満足する。好ましくはア1)率が0.7以上であり、特に好ましくは0.9以上である。上記ア1)率が0.5以上であることによって、熱硬化性に富み、硬化後の耐熱性及び機械的特性に優れた成形品を得ることができる。

[0043] また、多官能ビニル芳香族共重合体ではその主鎖骨格中に上記一般式(2)で表されるインダン構造を有することが必要である。一般式(2)において、Yはビニル基等の不飽和脂肪族炭化水素基、フェニル基等の芳香族炭化水素基、これらの炭化水素基置換体等があり、これらは0～4個置換することができる。また、Yはインダン構造のベンゼン環と縮合環を形成してナフタレン環等を形成する2価の炭化水素基であることもでき、この2価の炭化水素基は置換基を有してもよい。

[0044] 一般式(2)で表されるインダン構造は本発明の製造方法により多官能ビニル芳香族共重合体を製造する際、本発明に記載の特定の溶媒、触媒、温度等の製造条件下で製造を行うことにより、成長ポリマー鎖末端の活性点がジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物由来の構造単位の芳香族環を攻撃することにより生成するものである。インダン構造単位は全ての構造単位に対して0.01モル％以上存在することが好ましく、より好ましくは0.1モル％以上であり、更に好ましくは1モル％以上である。特に好ましくは3モル％以上である。最も好ましくは5～20モル％である。本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の主鎖骨格中に上記インダン構造が存在しないと、耐熱性と溶剤への可溶性が不足するので好ましくない。

[0045] 可溶性多官能ビニル芳香族共重合体は、本発明の製造方法によって得ることができる。本発明の製造方法によって得られた可溶性多官能ビニル芳香族共重合体は、本発明の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体であるか、これを主として含むものであることが望ましい。したがって、本発明の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の説明と、本発明の製造方法によって得られた可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の説明とを区別する必要がないときは、共通と理解される。

[0046] 可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の数平均分子量Mn(ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて得られる標準ポリスチレン換算による。)は、300～100000が好ましい

。より好ましくは400ー50000である。最も好ましくは500ー20000である。Mnが300未満であると可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の粘度が低すぎるため、加工性がよくないので好ましくない。また、Mnが100000以上であると、ゲルが生成しやすくなるので好ましくない。

[0047] また、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体はMnと重量平均分子量Mwより求められる分子量分布(Mw/Mn)の値は10以下、好ましくは5以下、より好ましくは3.5以下である。Mw/Mnが10を越えると、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の加工特性の悪化、ゲルの発生といった問題点を生ずるので好ましくない。

[0048] 更に、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の金属イオン含有量は各金属イオンについて500ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。20ppm以下であることがさらに好ましく、1ppm以下であることが特に好ましく、0.1ppm以下が最も好ましい。金属イオン含有量が500ppm以上であると、重合体の電気的特性が悪化するので好ましくない。

[0049] 本発明の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体又は本発明の製造方法で得られる可溶性多官能ビニル芳香族共重合体は、成形材、シート又はフィルムに加工することができ、低誘電率、低吸水性、高耐熱性等の特性を満足できる半導体関連材料又は光学用材料、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、固体燃料用バインダー、導電処理剤等への適用が可能である。

[0050] 更に光学用部品としては、CD用ピックアップレンズ、DVD用ピックアップレンズ、Fax用レンズ、LBP用レンズ、オリゴンミラー、プリズム等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

[0051] 次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。また、実施例中の軟化温度等の測定は以下に示す方法により試料調製及び測定を行った。

[0052] 1) ポリマーの分子量及び分子量分布

可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の分子量及び分子量分布測定はGPC(東ソ

一製、HLC-8120GPC)を使用し、溶媒:テトラヒドロフラン(THF)、流量:1.0ml/min、カラム温度:40℃で行った。共重合体の分子量は単分散ポリスチレンによる検量線を用い、ポリスチレン換算分子量として測定を行った。

[0053] 2) ポリマーの構造

日本電子製JNM-LA600型核磁気共鳴分光装置を用い、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR分析により決定した。溶媒としてテトラクロロエタン- d_2 を使用した。NMR測定溶媒であるテトラクロロエタン- d_2 の共鳴線を内部標準として使用した。

[0054] 3) ガラス転移温度(Tg)及び軟化温度測定の試料調製及び測定

重合体組成物溶液をガラス基板に乾燥後の厚さが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように均一に塗布した後、ホットプレートを用いて、90℃で30分間加熱し、乾燥させた。得られたガラス基板上の樹脂膜はガラス基板と共に、TMA(熱機械分析装置)測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度10℃/分で220℃まで昇温し、更に、220℃で20分間加熱処理することにより、残存する溶媒を除去した。ガラス基板を室温まで放冷した後、TMA測定装置中の試料に分析用プローブを接触させ、窒素気流下、昇温速度10℃/分で30℃から360℃までスキャンさせることにより測定を行い、接線法により軟化温度を求めた。サンプルの耐熱性により、プローブが樹脂膜を貫通せず、膜厚よりも小さなプローブ侵入量を示さない場合には、軟化温度の他に、プローブが侵入した温度と膜厚に対する侵入量を百分率で表示した。

[0055] 4) 熱分解温度及び炭化歩留りの測定

多分岐重合体及び多分岐ブロック共重合体の熱分解温度及び炭化歩留りの測定は、試料をTGA(熱天秤)測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度10℃/分で30℃から650℃までスキャンさせることにより測定を行い、接線法により熱分解温度を求めた。また、550℃における試料残量を炭化歩留りとして求めた。

実施例

[0056] 実施例1

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.8ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.2ml)、1-クロロエチルベンゼン(3.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.634mmol/ml)4.7ml、n-テトラブチルアンモニウム・クロリド(0.225mmol)のジクロ

ロエタン溶液(濃度:0.035mmol/ml)6.5ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70°Cで0.15mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)2.2mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体A6.74g(収率:61.4wt%)を得た。重合活性は44.9(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0057] 得られた共重合体AのMwは7670、Mnは3680、Mw/Mnは2.1であった。 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR分析により、共重合体Aはジビニルベンゼン由来の構造単位を51モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を49モル%含有していた。また、共重合体Aにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての単量体の構造単位の合計に対して7.5モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.99であった。また、TMA測定の結果、Tgは291°C、軟化温度は300°C以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は417°C、炭化歩留りは28%であった。

共重合体Aはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体Aのキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

[0058] 実施例2

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、1-クロロエチルベンゼン(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.634mmol/ml)6.3ml、n-テトラブチルアンモニウム・ブロミド(0.15mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70°Cで0.15mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄

し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体B 5.46g(収率:49.8wt%)を得た。重合活性は49.8(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0059] 実施例3

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、1-ブロモエチルベンゼン(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.573mmol/ml)7.0ml、n-テトラブチルアンモニウム・ブロミド(0.15mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.15mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体C4.64g(収率:42.3wt%)を得た。重合活性は42.3(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

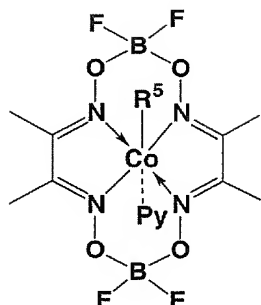
[0060] 実施例4

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、tert-ブチルブロミド(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.461mmol/ml)8.7ml、n-テトラブチルアンモニウム・ブロミド(0.17mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.15mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体D 2.99g(収率:27.3wt%)を得た。重合活性は27.3(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0061] 比較例1

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、下記式(3)

[化4]



(3)

(式中、 R^5 はイソプロピル基、Pyはピリジル基を示す)で表されるコバルト系連鎖移動触媒1.20mg及びテトラヒドロフラン150mlを300mlのフラスコ内に投入し、50℃で50.0mgの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を添加し、72時間反応させた。室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体R 3.15g(収率:28.7wt%)を得た。重合活性は0.15(gポリマー/mmole AIBN・hr)であった。

[0062] 得られた共重合体Rはゲルを含んでいたものでTHFに可溶成分のみのMwは94600、Mnは12800、Mw/Mnは7.4であった。

[0063] 比較例2

ジビニルベンゼン0.057モル(8.1ml)、エチルビニルベンゼン0.043モル(6.1ml)、1-クロロエチルベンゼン(0.315mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)5.0ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.05mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)0.73mlを添加し、20分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体S 7.59g(収率:58.3wt%)を得た。重合活性は456(gポリマー/mmole Sn・hr)であった。

[0064] 上記実施例及び比較例で得られた共重合体A-D及びSは、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認めら

れなかった。また、これらの共重合体のキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。しかし、比較例1で得られた共重合体Rは、ゲルの生成が認められ、上記溶剤に対して部分的な可溶性を示すに留まった。また、このキャストフィルムはやや曇りのある透明なフィルムであった。

[0065] 上記実施例1〜4及び比較例1〜2で得られた共重合体A〜D及びR〜SのM_w、M_n、M_w/M_n、ジビニルベンゼン由来の構造単位含有量(DVBモル%)、エチルビニルベンゼン由来の構造単位含有量(EVBモル%)、インダン構造含有量(INDモル%)、一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のみを占めるモル分率(a1モル分率)、T_g、軟化温度、熱分解温度及び炭化歩留りを表1に示す。

[0066] [表1]

共重合体	A	B	C	D	R	S
M _w	7670	4180	5830	4380	94600	548000
M _n	3680	2560	2670	2450	12800	14000
M _w /M _n	2.1	1.6	2.2	1.8	7.4	39.1
DVB モル%	5.1	5.2	5.3	5.5	5.8	5.3
EVB モル%	4.9	4.8	4.7	4.5	4.2	4.7
IND モル%	7.5	7.5	6.2	7.2	0	0.7
a1 モル分率	0.99	0.99	0.99	0.98	0.25	0.99
T _g °C	291	287	284	283	262	292
軟化温度 °C	>300	>300	>300	>300	>300	>300
熱分解温度 °C	417	413	411	415	375	414
炭化歩留り %	28	26	27	25	12	28

[0067] 実施例5

ジビニルベンゼン0.144モル(21.3ml)、エチルビニルベンゼン0.006モル(0.86ml)、1-クロロエチルベンゼン(0.35mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)5.5ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)350mlを500mlのフラスコ

内に投入し、70℃で0.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)7.3mlを添加し、3時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体E14.49g(収率:54.8 wt%)を得た。重合活性は9.66(gポリマー/mmoleSn・hr)であった。

[0068] 得られた共重合体EのMwは34000、Mnは6160、Mw/Mnは5.5であった。 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR分析により、共重合体はジビニルベンゼン由来の構造単位を97モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を3モル%含有していた。また、共重合体Aにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての単量体の構造単位に対して2.1モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.99であった。また、TMA測定の結果、Tgは291℃、軟化温度は300℃以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は418℃、炭化歩留りは29%であった。

[0069] 実施例6

ジビニルベンゼン0.144モル(21.3ml)、エチルビニルベンゼン0.006モル(0.86ml)、1-クロロエチルベンゼン(0.35mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)5.5ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)300ml及びトルエン(誘電率:2.35)50mlを500mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)7.3mlを添加し、30分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、重合体F24.36g(収率:15.2 wt%)を得た。重合活性は17.4(gポリマー/mmoleSn・hr)であった。

[0070] 比較例3

ジビニルベンゼン0.144モル(21.3ml)、エチルビニルベンゼン0.006モル(0.86ml)、上記式(3)で表されるコバルト系連鎖移動触媒25.0mg及びテトラヒドロフラン350mlを500mlのフラスコ内に投入し、50℃で100.0mgの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチ

ルバレロニトリル)を添加し、72時間反応させた。室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体T 6.38g(収率:22.3 wt%)を得た。重合活性は0.022(gポリマー/mmoleSn・hr)であった。

[0071] 得られた共重合体Tはゲルを含んでいたものでTHFに可溶成分のみのMwは85600、Mnは12300、Mw/Mnは7.0であった。共重合体Tはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムで、ゲルの生成が認められ、溶剤に対して部分的な可溶性を示すに留まった。また、このキャストフィルムはやや曇りのある透明なフィルムであった。

[0072] 実施例7

ジビニルベンゼン0.108モル(15.3ml)、エチルビニルベンゼン0.005モル(0.64ml)、アセナフチレン0.0375モル(5.63g)、1-クロロエチルベンゼン(0.35mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)5.5ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)350mlを500mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)7.3mlを添加し、3時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体G 20.93g(収率:91.7 wt%)を得た。重合活性は14.0(gポリマー/mmoleSn・hr)であった。

[0073] 実施例8

ジビニルベンゼン0.072モル(10.3ml)、エチルビニルベンゼン0.003モル(0.43ml)、アセナフチレン0.075モル(11.27g)、1-クロロエチルベンゼン(0.35mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)5.5ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)350mlを500mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)7.3mlを添加し、3時間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、重合体H 16.78g(収率:68.1 wt%)を得た。

重合活性は11.2 (gポリマー／mmolSn・hr) であった。

[0074] 実施例9

ジビニルベンゼン0.481モル(68.5ml)、エチルビニルベンゼン0.362モル(51.6ml)、1-クロロエチルベンゼン(1.05mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)16.6ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)500mlを1000mlのフラスコ内に投入し、70℃で1.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)22.0mlを添加し、10分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体I 42.29g(収率:38.5 wt%)を得た。重合活性は188 (gポリマー／mmolSn・hr) であった。

[0075] 実施例10

ジビニルビフェニル0.30モル(68.0ml)、エチルビニルビフェニル0.113モル(25.9ml)、1-クロロエチルベンゼン(1.05mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)16.6ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)500mlを1000mlのフラスコ内に投入し、70℃で1.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)22.0mlを添加し、10分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体J 29.57g(収率:34.6 wt%)を得た。重合活性は132 (gポリマー／mmolSn・hr) であった。

[0076] 実施例11

ジビニルナフタレン0.30モル(54.1g)、エチルビニルナフタレン0.03モル(5.47g)、1-クロロエチルベンゼン(1.05mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.063mmol/ml)16.6ml及びジクロロエタン(誘電率:10.3)500mlを1000mlのフラスコ内に投入し、70℃で1.50mmolの SnCl_4 のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)22.0mlを添加し、10分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、

重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体K 20.1g(収率:33.8 wt%)を得た。重合活性は150(gポリマー／mmolSn・hr)であった。

[0077] 上記実施例で得られた共重合体EーK及びSは、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、これらの共重合体のキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

[0078] 上記実施例5ー11及び比較例3で得られた共重合体EーK及びTのMw、Mn、Mw／Mn、ジビニルベンゼン由来の構造単位含有量(DVB含有量)、ジビニルビフェニル由来の構造単位含有量(DVBp含有量)、ジビニルナフタレン由来の構造単位含有量(DVNモル%)エチルビニルベンゼン由来の構造単位含有量(EVBモル%)、エチルビニルビフェニル由来の構造単位含有量(EVBpモル%)、エチルビニルナフタレン由来の構造単位含有量(EVNモル%)、アセナフチレン由来の構造単位含有量(ACNモル%)、インダン構造含有量(INDモル%)、一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のみモル分率(a1モル分率)、Tg、軟化温度、熱分解温度及び炭化歩留りを表2に示す。

[0079] [表2]

共重合体	E	F	G	H	I	J	K	T
Mw	34000	4630	12000	15500	22800	18400	15800	85600
Mn	6160	1850	3700	4400	7090	5120	3860	12300
Mw/Mn	5.5	2.5	3.3	3.5	3.2	3.6	4.1	7.0
DVB モル%	97	98	75.8	55.5	59			95
DVBp モル%						75.4		
DVN モル%							93.1	
EVb モル%	3	2	3.2	2.3	41			5
EVbp モル%						24.6		
EVN モル%							6.9	
ACN モル%			21.0	42.2		-		-
IND モル%	2.1	1.8	1.0	1.1	3.5	5.2	5.3	0
a1 モル分率	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	0.27
T _g °C	291	287	286	281	286	291	267	278
軟化温度°C	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
熱分解温度 °C	418	415	402	395	402	421	417	382
炭化歩留%	29	28	25	23	27	32	30	14

[0080] 実施例12

ジビニルベンゼン0.096モル(12.5g)、エチルビニルナフタレン0.073モル(9.64g)、塩化ベンジル(16.0mmol)のトルエン溶液(濃度:8.69mmol/ml)1.84ml及びトルエン(誘電率:2.3)93mlを300mlのフラスコ内に投入し50°Cで1.10mmolのSnCl₄のトルエン溶液(濃度:1.25mmol/ml)0.88mlを添加し、120分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体U 4.55g(収率:20.7 wt%)を得た。重合活性は2.07(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0081] 実施例13

ジビニルベンゼン0.096モル(12.5g)、エチルビニルベンゼン0.073モル(9.64g)、塩化ベンジル(44.0mmol)のトルエン溶液(濃度:8.69mmol/ml)5.06ml及びトルエン(誘電率:2.3)80mlを300mlのフラスコ内に投入し50℃で3.14mmolの SnCl_4 のトルエン溶液(濃度:1.25mmol/ml)2.51mlを添加し、120分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体V 8.33g(収率:37.9 wt%)を得た。重合活性は1.33(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0082] 実施例14

ジビニルベンゼン0.096モル(12.5g)、エチルビニルベンゼン0.073モル(9.64g)、塩化ベンジル(16.0mmol)のトルエン溶液(濃度:8.69mmol/ml)1.84ml及びトルエン(誘電率:2.3)92mlを300mlのフラスコ内に投入し50℃で1.10mmolの SnCl_4 のトルエン溶液(濃度:1.25mmol/ml)0.88mlを添加し、120分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体W 8.84g(収率:40.2 wt%)を得た。重合活性は4.02(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0083] 実施例15

ジビニルベンゼン0.096モル(12.5g)、エチルビニルベンゼン0.073モル(9.64g)、塩化ベンジル(16.0mmol)のトルエン溶液(濃度:8.69mmol/ml)1.84ml及びトルエン(誘電率:2.3)92mlを300mlのフラスコ内に投入し50℃で1.10mmolの SnCl_4 のトルエン溶液(濃度:1.25mmol/ml)0.88mlを添加し、120分間反応させた。重合反応を窒素でバブリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体X 5.25g(収率:23.9 wt%)を得た。重合活性は2.39(gポリマー/mmolSn・hr)であった。

[0084] 上記実施例で得られた共重合体U-Xは、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタ

ン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、これらの共重合体のキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

[0085] 上記実施例12～15で得られた共重合体U～XのMw、Mn、Mw/Mn、ジビニルベンゼン由来の構造単位含有量(DVBモル%)、エチルビニルベンゼン由来の構造単位含有量(EVBモル%)、インダン構造含有量(INDモル%)、一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のみを占める割合(a1モル分率)、T_g、軟化温度、熱分解温度及び炭化歩留りを表3に示す。

[0086] [表3]

共重合体	U	V	W	X
M _w	6980	11400	21600	9030
M _n	1790	2320	2910	1780
M _w /M _n	3.9	4.9	7.4	5.1
DVB モル%	56.0	57.3	57.6	57.1
EVB モル%	43.5	42.1	42.0	42.2
IND モル%	0.5	0.6	0.4	0.7
a1 モル分率	0.99	0.99	0.99	0.98
T _g °C	288	289	287	285
軟化温度 °C	>300	>300	>300	>300
熱分解温度 °C	413	416	408	411
炭化歩留り %	27	28	29	29

産業上の利用可能性

[0087] 本発明により、耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性及び加工性が改善された可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を得ることができる。

請求の範囲

- [1] 有機溶媒中、4級アンモニウム塩、炭素数3以上のエーテル系化合物、炭素数3以上のチオエーテル系化合物及び炭素数2以上のスルホキンド系化合物からなる群から選ばれるドナー成分の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、 R^2 はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基又はアシルオキシル基を示し、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数の R^1 及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい)で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物(a)を20～100モル%含有してなる単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

- [2] 誘電率が2～15である1種以上の有機溶媒、ルイス酸触媒及び下記一般式(1)

[化2]



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、 R^2 はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基又はアシルオキシル基を示し、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数の R^1 及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい)で表される

開始剤により、ジビニル芳香族化合物(a)を20〜100モル%含有してなる単量体成分を20〜120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

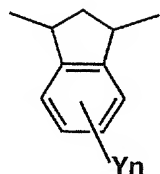
- [3] ジビニル芳香族化合物(a)を30〜99モル%及びモノビニル芳香族化合物(b)を1〜70モル%含有してなる単量体成分を重合させる請求項1又は2に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。
- [4] ドナー成分が、テトラアルキルアンモニウムハライド、炭素数3以上のジアルキルエーテル、ビスアルコキシアルキル、シクロアルキルエーテル、ビフェニルエーテル系化合物、ジアルキルチオエーテル、ビスチオアルコキシアルキル、シクロアルキルチオエーテル、ビフェニルスルフィド系化合物、チオエーテル系化合物及び炭素数2以上のジアルキルスルホキンド系化合物からなる群れから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。
- [5] ルイス酸触媒がルイス酸性を有するハロゲン化金属であることを特徴とする請求項1又は2に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。
- [6] 可溶性多官能ビニル芳香族重合体が、下記式(a1)及び(a2)

[化3]



(式中、 R^3 及び R^4 は、独立に炭素数6〜30の芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のもル分率が次式、 $(\text{a1}) / [(\text{a1}) + (\text{a2})] \geq 0.5$ を満足し、かつ、その主鎖骨格中に下記一般式(2)

[化4]



(2)

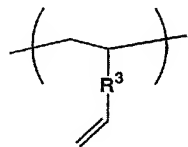
(但し、Yは飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基又はベンゼン環に縮合した芳香族環若しくは置換芳香族環を示し、nは0～4の整数である。)

)で表されるインダン構造単位を0～20モル%有し、更に、可溶性多官能ビニル芳香族重合体の数平均分子量 M_n が300～100000であり、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で表される分子量分布(M_w/M_n)が10.0以下であり、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶である請求項1～5のいずれかに記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

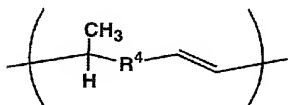
[7] ドナー成分、ルイス酸触媒及び一般式(1)で表される開始剤を、開始剤1モルに対し、ルイス酸触媒を0.001～100モル、ドナー成分を0.001～10モルの範囲で使用し、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で重合させる請求項1に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

[8] ジビニル芳香族化合物(a)及びモノビニル芳香族化合物(b)からなる単量体由来の構造単位を有する多官能ビニル芳香族共重合体中に、ジビニル芳香族化合物(a)に由来する繰り返し単位を20モル%以上含有し、かつ、下記式(a1)及び(a2)

[化5]

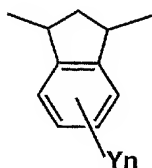


(a1)



(a2)

(式中、 R^3 及び R^4 は、独立に炭素数6〜30の芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のもル分率が次式、 $(a1)/[(a1) + (a2)] \geq 0.5$ を満足し、かつ、その主鎖骨格中に下記一般式(2) [化6]



(2)

(但し、Yは飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基又はベンゼン環に縮合した芳香族環若しくは置換芳香族環を示し、nは0〜4の整数である。)で表されるインダン構造を有することを特徴とする可溶性多官能ビニル芳香族共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F4/06, C08F212/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F4/00-4/58, C08F4/72-4/82, C08F12/36, C08F112/36,
C08F212/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-55420 A (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; Par. Nos. [0016] to [0026] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-292504 A (Kaneka Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Par. Nos. [0012] to [0014], [0017] to [0019], [0021] to [0022], [0024] to [0028] (Family: none)	1-8
A	JP 6-157627 A (Toshinobu HIGASHIMURA), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims; Par. Nos. [0013] to [0015], [0017] (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2005 (17.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-145207 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 August, 1984 (20.08.84), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 58-76411 A (Toshinobu HIGASHIMURA), 09 May, 1983 (09.05.83), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-8
A	JP 56-62808 A (Toshinobu HIGASHIMURA), 29 May, 1981 (29.05.81), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷, C08F 4/06, C08F 212/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷, C08F 4/00-4/58, C08F 4/72-4/82, C08F 12/36, C08F 112/36, C08F 212/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-55420 A (協和醗酵工業株式会社), 2003. 02. 26, 特許請求の範囲, 【0016】 ~ 【0026】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-292504 A (鐘淵化学工業株式会社), 2003. 10. 15, 【0012】 ~ 【0014】, 【0017】 ~ 【0019】, 【0021】 ~ 【0022】, 【0024】 ~ 【0028】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-157627 A (東村敏延), 1994. 06. 07, 特許請求の範囲, 【0013】 ~ 【0015】, 【0017】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

3 5 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-145207 A (三井東圧化学株式会社), 1984. 08. 20, 全文, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 58-76411 A (東村敏延), 1983. 05. 09, 全文, 第1-5図, (フ ァミリーなし)	1-8
A	JP 56-62808 A (東村敏延), 1981. 05. 29, 全文, 第1-2図, (フ ァミリーなし)	1-8